

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3048734 A1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**B44F1/12**  
D 21 H 5/10

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 30 48 734.4  
23. 12. 80  
15. 7. 82

㉙ Anmelder:

GAO Gesellschaft für Automation und Organisation mbH,  
8000 München, DE

㉚ Erfinder:

Kaule, Wittich, Dipl.-Phys. Dr., 8035 Gauting, DE; Schwenk,  
Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 8031 Puchheim, DE; Stenzel,  
Gerhard, Dipl.-Phys. Dr., 8000 München, DE

*Behördeneigentlich*

㉛ Sicherheitspapier mit die Echtheitsmerkmale schützenden Tarnstoffe

DE 3048734 A1

DE 3048734 A1

GAO Gesellschaft für Automation  
und Organisation mbH  
Euckenstr. 12  
8000 München 70

---

Sicherheitspapier mit die Echtheitsmerkmale schützenden  
Tarnstoffe

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Aufzeichnungsträger wie Sicherheitspapier, Wertpapier und dergl. mit Informationen, die in kodierter Form durch An- bzw. Abwesenheit von aktivierbaren Markierungsstoffen an vorgegebenen Orten vorliegen und  
5 weiteren/zu deren Tarnung beigegebenen Stoffen dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die charakteristische physikalische Eigenschaften aufweisenden Markierungsstoffe zusammen mit Tarnstoffen verwendet sind, welche  
bei Anwendung von in der Chemie üblichen Analyseverfahren die gleichen Ergebnisse liefern wie die Markierungsstoffe, welche aber nicht mit gleichen Mitteln und/oder  
10 nicht in gleicher Weise aktivierbar sind wie die Markierungsstoffe.

2. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t, daß die Tarnstoffe an gleichen  
Orten vorliegen wie die Markierungsstoffe.
- 5 3. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1, dadurch g e -  
k e n n n z e i c h n e t, daß die Tarnstoffe zwischen  
solchen Orten vorliegen, an denen Markierungsstoffe  
abgelegt sind.
- 10 4. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 3, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Information in der  
Form eines Balkencodes aus Markierungsstoff vorliegt.
- 15 5. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 3, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Information in der  
Form eines Matrixcodes aus Markierungsstoff vorliegt.
- 20 6. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 4 oder 5, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Tarnstoffe passer-  
genau in den Zwischenräumen vorhanden sind, die bei der  
Codierung nicht mit Markierungsstoffen belegt worden  
sind.
- 25 7. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 6, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Codierung visuell  
erkennbaren, eine anderen Information tragenden Druck-  
bildern z.B. Seriennummern aufgeprägt ist.
- 30 8. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 7, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Markierungsstoffe  
und die Tarnstoffe lediglich an einem bestimmten Ort  
des Aufzeichnungsträgers vorhanden sind, und die Anwe-  
senheit der Markierungsstoffe die Echtheit des Auf-  
zeichnungsträgers nachweist.

9. Wertpapier nach Anspruch 1 bis 7, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Information den Aufzeichnungsträger identifizierenden Daten offenbart, wie z.B. eine Kontonummer.

10. Wertpapier nach Anspruch 1 bis 7 dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Information den Aufzeichnungsträger klassifizierende Daten offenbart wie z.B. eine Wertunterscheidung bei Banknoten.

11. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 10, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß Markierungsstoffe und Tarnstoffe im Volumen des Aufzeichnungsträgers vorhanden sind.

12. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 10, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß Markierungsstoffe und Tarnstoffe auf der Oberfläche des Aufzeichnungsträgers aufgetragen sind.

13. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 12, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß Markierungsstoffe und Tarnstoffe unsichtbar sind und bei einer visuellen Prüfung nicht bemerkt werden können.

14. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 13, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß als Markierungsstoff Luminophore eingesetzt werden.

15. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 14, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Lumineszenz durch Ionen von Seltenerdmetallen in geeigneten Wirtsgittern bewirkt wird.

16. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 15, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t, daß der entsprechende Tarn-  
stoff die gleichen Seltenerdmetallionen in einem ande-  
ren Wirtsgitter enthält, wobei die Tarnstoffe nicht oder  
5 nicht in gleicher Weise lumineszieren wie der Markie-  
rungsstoff.
17. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 16, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t, daß Markierungsstoff und Tarn-  
10 stoff quasiresonant lumineszieren.
18. Aufzeichnungsträger nach einem der vorstehenden An-  
sprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß der  
Tarnstoff alle oder nahezu alle Seltenerdmetalle in ent-  
15 sprechenden Wirtsgittern enthält.
19. Aufzeichnungsträger nach einem der vorstehenden An-  
sprüche dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die  
Markierungsstoffe und/oder die Tarnstoffe kristallin  
20 synthetisiert sind.
20. Wertpapier nach Anspruch 1 bis 19, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t, daß der Massenanteil der Markierungs-  
stoffe und/oder Tarnstoffe gerade die Nachweisgrenze che-  
25 mischer Laborverfahren z.B. der Atomspektroskopie er-  
reicht.
21. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 20, dadurch  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Markierungsstoffe  
30 und ggf. auch die Tarnstoffe mit unsichtbarem Licht an-  
regbar sind und zumindest die Markierungsstoffe nur un-  
sichtbares Licht emittieren.

...

REGIONAL INSPECTOR

22. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß Anregung und Emission im infraroten Bereich des optischen Spektrums erfolgen.

5 23. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Tarnstoffe nicht oder mit sehr geringer Intensität lumineszieren.

10 24. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsträgers nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierungsstoffe ihre charakteristische Aktivierbarkeit durch eine bestimmte Herstellungstechnologie erhalten.

15 25. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsträgers nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber den Markierungsstoffen unterschiedliche Aktivierbarkeit der Tarnstoffe durch Beifügung von sogenannten Lumineszenzkillern wie Schwermetallen bewirkt wird.

25 26. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsträgers nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber den Markierungsstoffen unterschiedliche Aktivierbarkeit der Tarnstoffe durch eine entsprechende Temperaturbehandlung bei der Herstellung bewirkt wird.

30 27. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsträgers nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber den Markierungsstoffen unterschiedliche Aktivierbarkeit der Tarnstoffe durch eine Steuerung des Herstellungsprozesses bewirkt wird die dazu führt, daß die Seltenerdmetalle nicht in die Wirtsgitter eingebaut  
35 werden, sondern in anderen Verbindungen z.B. als Oxide im Gemenge mit den Wirtsgittern vorliegen.

28. Verfahren zum Schutz von Informationen, welche in kodierter Form durch An- bzw. Abwesenheit von aktivierbaren Markierungsstoffen an vorgegebenen Orten auf Aufzeichnungsträgern wie z.B. Sicherheitspapieren, Wertpapieren oder dergl. vorliegen, gegen das Ermitteln der Information mit Hilfe einer chemischen Analyse durch Zugabe weiterer der Tarnung der Markierungsstoffe dienenden Stoffe dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Tarnstoffe bei einer chemischen Analyse die gleichen Ergebnisse liefern wie die aktivierbaren Markierungsstoffe, die Tarnstoffe nicht mit gleichen Mitteln und nicht in gleicher Weise aktivierbar sind wie die Markierungsstoffe.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Tarnstoffe an gleichen Orten vorliegen wie die Markierungsstoffe.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß die Tarnstoffe zwischen solchen Orten vorliegen an denen die Markierungsstoffe abgelegt sind.

...

ORIGINAL INSPECTED

Die Erfindung betrifft einen Aufzeichnungsträger mit Informationen, die in codierter Form durch An- bzw. Abwesenheit von aktivierbaren Markierungsstoffen an vorgegebenen Orten des Aufzeichnungsträgers vorliegen und mit weiteren zur Tarnung der Markierungsstoffe beigegebenen Stoffen; ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Aufzeichnungsträgers und ein Verfahren zum Schutz von codierten Informationen auf Aufzeichnungsträgern, welche durch An- bzw. Abwesenheit von aktivierbaren Markierungsstoffen an vorgegebenen Orten auf oder in dem Aufzeichnungsträger vorliegen.

Aufzeichnungsträger im Sinne dieser Erfindung sind insbesondere Sicherheitspapiere wie Ausweise oder geldwertes Papier, ferner Schecks, Scheckkarten, Banknoten und dergl.

Solche Sicherheitspapiere und darunter besonders die geldwerten Papiere müssen bekanntlich durch spezielle Sicherheitsmerkmale vor Nachahmung, Fälschung, und Mißbrauch geschützt werden. Diese Sicherheitsmerkmale haben im allgemeinen den Charakter einer Information, welche ein oder mehrere Bit umfassen kann. Informationen im Sinne der Erfindung können eine klassifizierende oder eine identifizierende Funktion haben. Klassifizierend sind z.B. Informationen welche das Kreditvolumen von Kredit-Karten festlegen, solche welche eine Wertunterscheidung bei Banknoten anzeigen oder auch Informationen welche bei Passierscheinen den Zugang zu bestimmten Sperrbezirken regeln.



SECRET

Klassifizierende Informationen im Sinne der Erfindung weisen den Aufzeichnungsträger als ein echtes Exemplar aus einer Gruppe von gleichwertigen Dokumenten aus. Im einfachsten Falle genügt dazu eine Ein-Bit-Information, welche als Echtheitskennzeichen lediglich die  
5 Echtheit des Dokumentes sichert.

Demgegenüber weisen identifizierende Informationen im Sinne dieser Erfindung den entsprechenden Aufzeichnungsträger als ein bestimmtes Exemplar aus einer Gruppe  
10 von ggf. gleichwertigen Aufzeichnungsträgern aus. Ein Beispiel für solche Informationen sind die Seriennummern von Banknoten und ähnlichen Dokumenten.

15 Die Erfindung betrifft nicht alle Informationen, die zur Echtheitssicherung von Dokumenten verwendet werden können, sondern sie beschränkt sich auf solche Informationen, die in codierter Form vorliegen. Diese Informationen eignen sich besonders für das Absichern  
20 von automationsfähigen Wertdrucken weil automatische Prüfgeräte codierte Informationen besonders gut erfassen und verarbeiten können.

Die von der Erfindung betroffenen Informationen unterscheiden sich deshalb grundlegend von bekannten für die  
25 visuelle Prüfung vorgesehenen Echtheitsinformationen wie Wasserzeichen oder Stahltiefdruck. Die Echtheitssicherung dieser konventionellen Kennzeichen beruht auf dem hohen handwerklichen Können, welches zu ihrer Herstellung  
30 notwendig ist, wie auf dem hohen technischen Aufwand der dabei getrieben werden muß, und der vom Fälscher in praxi nicht aufgewendet werden kann.

SECRET

- Auch die Sicherheit von mit codierten Informationen abgesicherten Dokumenten hängt entscheidend davon ab, daß es dem Fälscher nicht gelingen kann die Echtheitsinformation zu fälschen oder zumindest in soweit nachzuahmen, daß sie der Prüfautomat für echt erkennt. Man erreicht dies in der Praxis, durch Verwendung unüblicher und sehr schwer erreichbarer Materialien als Markierungsstoff und/oder durch eine sehr aufwendige Herstellungstechnologie für denselben und/oder durch Abstellen auf Eigenschaften der Markierungsstoffe, die meßtechnisch schwer erfaßbar sind und die zudem so gewählt werden, daß man von ihnen nicht in einfacher Weise auf die Zusammensetzung des Markierungsstoffes rückschließen kann.
- Es ist vorteilhaft solche Markierungsstoffe auszuwählen, welche visuell nicht erkennbar sind und deren zur Markierung verwendeten Eigenschaften nicht mit menschlichen Sinnen zu erfassen sind. Darüberhinaus ist es für die Echtheitssicherung von großem Vorteil, wenn der Markierungsstoff weder über seine physikalischen noch über seine chemischen Eigenschaften identifiziert werden kann.
- In der Fachwelt sind entsprechende Markierungsstoffe sowie Maßnahmen zur Tarnung ihrer physikalischen Eigenschaften bekannt. Sie sind deshalb nicht Gegenstand dieser Erfindung. Gegenstand dieser Erfindung ist das Tarnen chemischer Eigenschaften von an sich bekannten Markierungsstoffen.

So beschreibt z.B. die DE-AS 12 61 790 das Markieren von Banknoten mit radioaktiven und/oder aktivierbaren Substanzen.

Zur Echtheitsprüfung wird deren Strahlung nach Intensität und Energie analysiert. Das Identifizieren der Markierungsstoffe aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften wird erschwert durch Verwenden mehrerer  
5 Substanzen als Gemisch. Gegen ein Erkennen der Markierungsstoffe aufgrund einer chemischen Analyse sind mit derartigen Merkmalen ausgestattete Dokumente nicht geschützt.

10 Auch in der CH-PS 194 466 sind Maßnahmen vorgesehen um die Identifizierung des Merkmalstoffes aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften zu unterbinden. Das Patent lehrt Banknotenpapier durch Fluoreszenzstoffe zu sichern, die ein charakteristisches Emissionsspektrum  
15 zeigen. Dem hohen Entwicklungsstand der Fluoreszenzanalyse Rechnung tragend, wird das Identifizieren des Merkmalstoffes aufgrund seines Emissionsspektrums dadurch erschwert, daß dieser durch ein Fixiermittel, welches selbst Fluoreszenzstoff sein kann an die Papierfasern  
20 gebunden wird. So entsteht eine "Mischfluoreszenz aus deren spektralen Verlauf nur schwer auf die zugrunde liegenden Markierungsstoffe geschlossen werden kann.

Diese Absicherungsmethode aus dem Jahre 1938 kann heutigen Ansprüchen nicht mehr genügen; ferner kann eine  
25 Codierung welche über eine Ein-Bit-Information hinausgeht auf die geschilderte Weise grundsätzlich nicht gesichert werden. Das Erkennen des Merkmalstoffes aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften ist nur erschwert, nicht aber verhindert. Gegen ein Identifizieren des Markierungsstoffes aufgrund seiner chemischen  
30 Eigenschaften ist ein derartiges Dokument gar nicht geschützt.

In der CH-PS 516 196 werden Aufzeichnungsträger z.B. Banknoten mit schmalbandig lumineszierenden Markierungsstoffen codiert. Der Code besteht dabei aus der An- bzw. Abwesenheit bestimmter Luminophore, die anhand ihrer sehr schmalbandigen Emissionslinien eindeutig erkannt werden können. Die dabei verwendeten Luminophore sind vorzugsweise Seltenerdmetall-Chelate, welche vorwiegend im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums (VIS) emittieren.

10

Die in der Patentschrift beschriebene Lumineszenzcodierung eignet sich sehr gut für das automatische Lesen von Dokumenten; im Rahmen der genannten Erfindung sind die codierten Informationen aber nicht gegen Fälschung und Verfälschung geschützt. Zwar sind die Luminophore selbst ggf. unsichtbar und damit nicht zu erkennen, bei Anregung emittieren sie aber im VIS und können deshalb bemerkt werden. Anschließend ist das Erkennen der stofflichen Zusammensetzung der Markierungsstoffe mit den Methoden der chemischen Analyse zwar schwierig aber grundsätzlich durchführbar. Unter "chemischer Analyse" verstehen wir hier und im folgenden alle die Verfahren, welche üblicherweise zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes verwendet werden.

20

25

Es war deshalb erstrebenswert, Maßnahmen zu treffen, mit denen Aufzeichnungsträger, welche mit Markierungsstoffen codiert sind gegen derartige Analysen geschützt werden können.

30

- Inzwischen sind Verfahren bekannt geworden, mit denen man solche Aufzeichnungsträger gegen eine Analyse aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften schützen kann. Man führt dazu den Markierungsstoffen weitere zu ihrer Tarnung dienende Stoffe bei. Diese Tarnstoffe sind beispw. ebenfalls Luminophore, in deren Emissionsspektrum das bei der Codierung verwendete Signal verborgen werden soll.
- 10 Dies kann auf zweierlei Weise geschehen. Einmal verwendet man breitbandig emittierende, z.B. organische Luminophore, und tarnt damit die charakteristische Emissionslinie, welche dann nur als kleine aufgesetzte Spitze auf dem Emissionsspektrum des Tarnstoffes be-
- 15 merkt werden kann. Alternativ mischt man dem Markierungsstoff ein oder mehrere schmalbandige Luminophore zu, welche bei anderen Wellenlängen emittieren und deren Emissionslinien bei der Echtheitsprüfung nicht ausgewertet werden. Da der Fälscher zwischen Markie-
- 20 rungsstoffen und Tarnstoffen vorab nicht unterscheiden kann, wird sowohl die Analyse als auch die Nachahmung wegen der Komplexität der gemessenen Daten wesentlich erschwert.
- 25 Allen bekannten Verfahren des Standes der Technik ist gemeinsam, daß sie keinen Schutz gegen eine Identifizierung der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des Markierungsstoffes bieten. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Information nicht eine Ein-Bit-
- 30 Information d.h. ein Echtheitskennzeichen ist, sondern, wenn sie eine Mehr-Bit-Information d.h. ein Lösungswort in vorstehend beschriebenen Sinn darstellt.

Wegen der Notwendigkeit besonders geldwertes Papier umfassend gegen Fälschungen, Verfälschungen und Mißbrauch zu sichern, ist es deshalb ein erstrebenswertes Ziel auch chemische Analysemöglichkeiten, welche  
5   Vorraussetzung für eine Fälschung oder Verfälschung sein können zu verhindern.

Es ist deshalb die Aufgabe dieser Erfindung durch Markierungsstoffe codierte Informationen auf Aufzeichnungsträgern gegen Erkennen, Lesen und stoffliche Analyse mit chemischen Untersuchungsmethoden zu schützen.  
10   Diese Aufgabe wird durch den kennzeichnenden Teil des Hauptanspruchs gelöst. Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

15   Nach dem Grundgedanken der Erfindung stattet man die Aufzeichnungsträger zusätzlich mit zur Tarnung der aktivierbaren Markierungsstoffe dienenden Stoffen aus, welche bei einer chemischen Analyse die gleichen  
20   Ergebnisse liefern wie die Markierungsstoffe, die aber nicht, oder zumindest nicht mit den gleichen Mitteln und in der gleichen Weise aktivierbar sind wie die Markierungsstoffe. Diese Tarnstoffe werden dabei an  
25   den gleichen Orten wie die Markierungsstoffe, oder zwischen zwei solchen Orten abgelegt.

Wenn der Code beispw. als Balkencode ausgeführt ist, dann werden die die Information tragenden Balken aus Markierungsstoffen bestehen und die Tarnstoffe können  
30   die Zwischenräume zwischen den Balken ausfüllen. Mit chemischen Mitteln kann man dann zwischen den Codebalken und den Tarnbalken nicht unterscheiden. Man erkennt allenfalls eine regelmäßige Fläche oder ein regelmäßiges Muster aus gleichem Material und kann  
35   darin keine Information entdecken.

Gäbe es die Tarnbalken nicht, so könnte man andererseits sehr wohl mit Aussicht auf Erfolg versuchen das Codemuster dadurch zu ermitteln, daß man den Aufzeichnungsträger in kleine Felder aufteilt und diese einzeln analysiert. Dazu kann man ggf. die zur Analyse verwendeten Materialmengen dadurch erhöhen, daß man eine Reihe gleichwertiger Dokumente in derselben Weise aufteilt und entsprechende Felder zusammenführt.

10

Bezüglich der Codemuster bestehen natürlich keine Einschränkungen. So ist z.B. die Verwendung eines Matrixmusters mit gleichem Vorteil möglich. Dieses kann im einfachsten Fall die Form eines Schachbrettmusters haben in welches die Codierung eingedruckt ist. Die Felder, welche aufgrund der Codierung nicht mit Markierungsstoff beaufschlagt werden, sind erfindungsgemäß mit Tarnstoff versehen. Drückt man den Tarnstoff passergenau zwischen die markierten Bereiche, so erscheint die gesamte informationstragende Fläche chemisch homogen.

20

Es gehört zum Wesen dieser Erfindung, daß eine Stoffidentifikation von Tarn- und Markierungsstoff im Rahmen einer chemischen Analyse noch nicht zu den Eigenschaften führt, welche zur Markierung herangezogen werden. Es ist ferner möglich, auf eine bestimmte, vorgegebene Form der Markierungen wie z.B. Balken, Quadrate oder dergl. zu verzichten und nur die jeweiligen Codezeichenbereiche selbst vorzugeben. Beispw. kann der Markierungsstoff sowie der Tarnstoff Druckfarben beigegeben werden, mit denen die Ziffern einer Seriennummer gedruckt werden. Die Information liegt dann als Binärinformation nach Maßgabe der mit Markierungsstoff ausgestatteten Ziffern im Verhältnis zu den mit Tarnstoff ausgestatteten Ziffern vor.

30

35

Bisher wurde von Informationen gesprochen, welche in der Art eines Lösungswortes klassifizierend oder identifizierend die Echtheit eines Aufzeichnungsträgers bezeugen. Eine entsprechende Anwendungsmöglichkeit ist die Wertunterscheidung für die einzelnen Untergruppen eines Systems von geldwerten Papieren z.B. Banknoten.

Im Spezialfall des Echtheitskennzeichens ist für die gesamte Information nur ein einziges Bit-Feld vorgesehen in dem aufgezeichnet wird ob das entsprechende Dokument echt oder unecht ist. In diesem Fall ist es direkt einsichtig, daß die erfindungsgemäße Absicherung auch dadurch vorgenommen werden kann, daß man den Tarnstoff an die gleiche Stelle bringt wie den Markierungsstoff. Der Fälscher findet bei seinen Untersuchungen an diesen Stellen dann ein Mehrkomponentensystem, welches naturgemäß schwieriger chemisch zu analysieren ist und ihm auch, falls dies gelingen würde, einen wesentlich höheren Aufwand bei der Nachahmung und Fälschung des Merkmals auferlegt.

Es ist selbstverständlich nicht notwendig, daß der Markierungsstoff sowie der Tarnstoff auf die Oberfläche des Aufzeichnungsträgers aufgetragen bzw. aufgedruckt wird.

Gerade bei Aufzeichnungsträgern aus Papier kann es in bestimmten Fällen vorteilhaft sein, Markierungsstoff und Tarnstoff in das Papiervolumen hineinzubringen.

...

ORIGINAL INSPECTED



Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß die entsprechenden Stoffe schon bei der Papierpräparation der Pulpe zugesetzt werden oder es kann mit Hilfe von Ink-Jet-Druckwerken in die noch nicht entwässerte Bahn auf der  
5 Papiermaschine geschehen, wie dies z.B. in der Patentanmeldung DE-OS 29 05 491 der Anmelderin ausführlich beschrieben ist.

10 Im Rahmen dieser Erfindung zu verwendende Markierungsstoffe sind bereits im Stand der Technik genannt. Die Erfindung betrifft die Tarnung dieser Stoffe gegen das Identifizieren ihrer chemischen Eigenschaften.

15 Im Falle der Markierung mit radioaktiven Isotopen sind erfindungsgemäß als Tarnstoffe die entsprechenden nichtstrahlenden bzw. nichtaktivierbaren Isotope zu verwenden. Diese Isotope sind von den Markierungsstoffen selbsterklärend nicht durch chemische Methoden zu trennen. Die Ausstattung der nicht mit Markierungsstoffen beaufschlagten Bit-Felder mit den chemisch  
20 gleichwertigen Tarnstoffen führt dazu, daß die Information mit chemischen Methoden in diesem Falle nicht erreicht werden kann.

25 Bei der Verwendung von schmalbandig emittierenden Luminophoren als Markierungsstoff, wie sie vorzugsweise durch Seltenerdmetallionen in geeigneten Wirtsgittern gegeben sind, werden dementsprechend Tarnstoffe eingesetzt, welche durch eine chemische Analyse nicht  
30 oder nur sehr schwer von den Markierungsstoffen unterschieden werden können, und die trotzdem nicht die gleichen lumineszierenden Eigenschaften haben wie die Markierungsstoffe bzw. ggf. gar nicht lumineszieren.

Dazu ist zunächst anzumerken, daß sich die Seltenerdmetalle nur durch eine andere Besetzung innerer Elektronenschalen unterscheiden, und deshalb ein sehr ähnliches chemisches Verhalten zeigen. Sie sind  
5 deshalb von Hause aus mit chemischen Methoden nur ausgesprochen schwer zu trennen. Es ist unmittelbar einsichtig, daß eine Analyse, die an sich schon sehr schwierig ist, dadurch erheblich erschwert werden kann, daß man die Anzahl ähnlicher Komponenten erhöht.

10 Man ist aber nicht darauf beschränkt, die chemische Analyse nur zu erschweren; man kann sie durch geschickte Wahl der Komponenten auch völlig unterbinden; dazu wählt man Tarnstoff und Markierungsstoff derart,  
15 sie durch chemische Analysemethoden im vorstehend definierten Sinn grundsätzlich nicht unterschieden werden können.

Die zur Markierung verwendeten Eigenschaften der Lumino-  
20 minophore sind hochgezüchtet und normalerweise nicht in dieser Weise vorhanden. Die Herstellung erfindungsgemäßer Tarnstoffe gelingt deshalb, wenn man bestimmte Teilschritte des Herstellungsverfahrens für die entsprechenden Markierungsstoffe abändert. Nachstehend  
25 sind drei wichtige Methoden beschrieben.

Es ist bekannt, daß bei der Herstellung derartiger Lumineszenzstoffe schon geringfügige Verunreinigungen mit sogenannten "Lumineszenzkillern" wie Schwermetallen  
30 ausreichen können, um die Lumineszenz dieser Lumino-phore zu unterbinden; dabei können die geringfügigen Mengen an Lumineszenzkillern durch chemische Analyse nicht ermittelt werden.

ORIGINAL INSPECTED

Weiter führen die mechanischen Störungen, die durch die Mahlvorgänge bei der Herstellung der Luminophore verursacht werden dazu, daß die Lumineszenzemission auf unverwendbar kleine Intensitätspegel absinkt. Um  
5 brauchbare Luminophore zu erhalten, muß man die entsprechenden Pulver nach dem Mahlen einer geeigneten Temperaturbehandlung aussetzen. Wenn man dies unterläßt, hat man zu dem entsprechenden Markierungsstoff einen geeigneten Tarnstoff im Sinne dieser Erfindung hergestellt.  
10 stellt.

Ferner kann man den Herstellungsprozeß so führen, daß die Seltenerdmetalle nicht in die vorgesehenen Wirtsgitter eingebaut sind, sondern als andere Verbindungen  
15 z.B. als Seltenerdmetalloxide mit den entsprechenden Wirtsgittern lediglich vermischt sind. Bei einem derartigen Gemenge liegen zwar ggf. die gleichen chemischen Stoffbestandteile vor, so daß es chemisch von einem entsprechenden Fluoreszenzstoff nicht zu unterscheiden ist; da Gitter und Seltenerdmetall-Ion aber nicht  
20 physikalisch wechselwirken können zeigt ein derartiges Gemenge jedoch keine Lumineszenzemission. Die genannten Verfahrensweisen und weitere denkbare lumineszenzverhindernde Maßnahmen, die üblicherweise peinlichst  
25 vermieden werden führen zur Erzeugung von im Sinne dieser Erfindung verwendbaren Tarnstoffen.

Damit ist bereits ein erstes und einfaches Verfahren zur Tarnung von Lumineszenzcodes gegen chemische Analyse  
30 offenbart.

...

ORIGINAL INSPECTED

- Man entwickelt einen Seltenerdmetall-Luminophor und stellt gleichzeitig nach einem der beschriebenen Verfahren- oder nach Kombinationen davon- einen passenden Tarnstoff her. Wenn man diesen abwechselnd mit dem Markierungsstoff in ein Codiermuster eindru-  
5        ck, so entsteht bei einer eventuellen chemischen Untersuchung der Eindruck, daß man ein gleichförmiges Muster, das keine Informationen enthalten kann, vor sich hat.
- 10        Natürlich muß weder als Markierungsstoff, noch als Tarnstoff ein Ein-Komponenten-System verwendet werden, sondern man kann in völlig analoger Weise sowohl als Markierungsstoff als auch als Tarnstoff Stoffzusammen-  
15        setzungen verwenden, die mehrere aktive, bzw. inaktive Komponenten enthalten und damit die Verhältnisse für den Fälscher noch undurchschaubarer zu gestalten.
- 20        Für den Fall einer lumineszenzcodierten Information in der Form eines Lösungswortes sind dies bereits recht brauchbare und wirksame Tarnungen, die für die meisten in der Praxis auftretenden Aufgabestellungen ausreichen.
- 25        Im Gegensatz dazu sind zur Tarnung von Ein-Bit-Informationen d.h. von Echtheitskennzeichen weitere Verbesserungen erstrebenswert, die über die Verwendung von Mehrkomponentensystemen für Markierungsstoff und Tarnstoff in der vorbeschriebenen Weise hinausgehen.
- 30        Ein besonders hochwertiges Verfahren zur erfindungsgemäßen Tarnung von codierten Informationen mit Tarnstoffen verwendet Markierungsstoffe und entsprechende Tarnstoffe welche jeweils sowohl aktivierbare als auch nicht-aktivierbare Komponenten enthalten.

Markierungs- und Tarnstoffe bestehen dabei aus gleichen Komponenten und sind deshalb durch eine chemische Analyse nicht zu unterscheiden. Weil aber der Markierungsstoff andere Komponenten in aktivierbarer Form  
5 enthält als der Tarnstoff ist eine Unterscheidung mit physikalischen Mitteln dennoch möglich.

Durch Verwenden der gleichen Seltenerdmetallionen bzw. -ionenpaare in aktivierbaren und nichtaktivierbaren  
10 Komponenten kann man die Unterschiede auf physikalische Effekte höherer Ordnung beschränken und so neben den chemischen gleichzeitig auch die physikalischen Eigenschaften der Markierungsstoffe wirksam tarnen. Dabei ist dem Fachmann klar, daß sich dies mit größeren Kom-  
15 ponentenzahlen in gleicher Weise durchführen läßt.

Man stellt dazu beispw. zunächst einen Stoff A her, der ein Seltenerdmetallion S in einem Wirtsgitter  $W_1$  enthält, was wie folgend dargestellt werden soll:  $A \hat{=} S-W_1$ .  
20 Der Stoff kann in aktivierbarer d.h. in lumineszenzfähiger Weise hergestellt werden, dann wird er mit einem Stern gekennzeichnet  $A^* \hat{=} S^*-W_1$  oder in nicht aktivierbarer d.h. nichtlumineszierender Form  $A \hat{=} S-W_1$ , dann wird er ohne Stern dargestellt. In gleicher Weise  
25 stellt man einen zweiten Stoff B her, indem man das gleiche Seltenerdmetallion S in ein anderes Wirtsgitter  $W_2$  einbaut und wieder beide Varianten, die aktivierbare mit Stern als  $B^* \hat{=} S^*-W_2$  und die nichtaktivierbare ohne Stern als  $B \hat{=} S-W_2$  darstellt.

...

Zur Codierung kann man nun beispw. für logisch 1 die Kombination A\*B verwenden und für logisch 0 die Kombination B\*A. Jeweils eine der Kombinationen entspricht der bislang gebrauchten Bezeichnung Markierungsstoff die  
5 anderen der Bezeichnung Tarnstoff. Es ist offensichtlich, daß beide Stoffe chemisch gleich sind. Im Gegensatz zu den Tarnsystemen unterscheiden sich aber auch ihre Emis-  
sionsspektren nur in Details höherer Ordnung. So lie-  
10 gen die Emissionslinien in beiden Fällen nahezu an der gleichen Stelle. Sie unterscheiden sich bei entsprechen-  
der Wahl der Wirtsgitter ggf. durch Intensität, Abklingzeit und ähnl. schwer feststellbare Einzelheiten der Spektren. Gleichwohl ist es dem Fachmann möglich, mit an sich bekann-  
ten Mitteln diese charakterisierenden Details der Spektren  
15 für die Prüfung zu verwenden, sofern er das verwendete Sys-  
tem als Markierungsstoff und Tarnstoff kennt. Mit dem so-  
eben beschriebenen Tarnverfahren kann man Mehr-Bit-Info-  
mationen äußerst wirksam gegen Fälschung, Verfälschung und Miß-  
brauch schützen, weil sowohl die physikalischen als auch die  
20 chemischen Eigenschaften der Markierungsstoffe bis auf Effekte höherer Ordnung mit denen der Tarnstoffe überein-  
stimmen. Der Fälscher wird deshalb auch bei sehr fach-  
männischer und gründlicher Untersuchung weder mit physi-  
kalischen Mitteln noch mit chemischen Mitteln einen Un-  
25 terschied zwischen Tarnstoff und Markierungsstoff feststel-  
len können. Es wird ihm deshalb auch nicht möglich sein die Information zu lesen oder gar zu fälschen.

Das genannte System sichert aber auch in hohem Maße Ein-Bit-  
30 Informationen d.h. Echtheitskennzeichen; wenn z.B. die Kombination A\*B für echt steht,

...

ORIGINAL INSPECTED

- so kann der Fälscher weder mit physikalischen noch mit chemischen Untersuchungen feststellen, ob das Echtheitskennzeichen die Kombination A\*B oder B\*A ist. Selbst wenn ihm dies in Teilen bekannt werden sollte, würde er wahrscheinlich bei der Nachahmung ein Stoff A\*B\* zu entwickeln versuchen, der bei der Echtheitsprüfung ebenfalls auffallen würde. Die Wirtsgitter  $W_1$  und  $W_2$  können bei diesem Tarnverfahren sehr ähnliche Verbindungen sein, die sich z.B. nur durch die Stöchiometrie unterscheiden, sie können aber auch nichthkristalline Stoffe, z.B. Gläser sein. Mit Vorteil ist es auch durchführbar das eine Wirtsgitter ( $W_1$ ) aus nur einem Teil der Bestandteile des anderen Wirtsgitters ( $W_2$ ) zusammenzufügen und den verbleibenden Rest der Bestandteile (von  $W_2$ ) im Gemenge und ohne Wirkung für die Lumineszenz mit abzulegen. Im nachstehend aufgeführten Beispiel 4 ist eine derartige Ausführung der Erfindung detailliert beschrieben.
- Trotzdem ist es möglich den Sicherungswert von Markierstoff- und Tarnstoffsystem noch weiter zu erhöhen. Dazu sei daran erinnert, daß es in der Patentliteratur bekannt ist, entsprechende Lumineszenzcodierungen auch mit quasiresonanten Luminophoren vorzunehmen. Unter quasiresonanten Luminophoren versteht man dabei solche, die ausschließlich in einem schmalen Wellenlängenbereich anregbar sind und in diesem gleichen oder eng benachbarten Wellenlängenbereich emittieren. Bei diesen Luminophoren wird die Emission durch das um Größenordnungen intensivere Anregungslicht überdeckt bzw. getarnt. Im Gegensatz zu den üblichen Luminophoren läßt sich das Lumineszenzlicht nicht in einfacher Weise z.B. durch spektrale Bereiche vom Anregungslicht trennen.

...

Deshalb ist auch die Lumineszenzemission dieser Luminophore durch spektrographische Standardverfahren nicht zu erkennen und nicht zu vermessen. Man braucht sehr diffizile Prüfungsvorrichtungen, um derartige Emissionen festzustellen, was z.B. über die Nachleuchtdauer gelingt. Wenn man nun diese an sich bekannten quasiresonanten Luminophore in dem vorstehend genannten Mehr-Komponenten-System zur Markierung und zur Tarnung von Informationen verwendet, so ist damit ein Absicherungsverfahren realisiert, daß man praktisch als unverfälschbar bezeichnen kann. Nachstehend wird die Erfindung anhand von drei Stoffbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein als Markierungsstoff geeigneter Luminophor mit der chemischen Formel  $Y_{2,8}Fe_4In_{0,12}Er_{0,2}$  wird wie folgt hergestellt:  
63,22 g Yttriumoxid, 7,65 g Erbiumoxid, 64 g Eisenoxid, 27,76 g Indiumoxid und 60 g entwässertes Natriumsulfat werden innig vermischt, im Aluminiumoxidtiegel 6 Stunden auf 840° C erhitzt, erneut vermahlen und weitere 14 Stunden auf 1100° C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flußmittel herausgewaschen und bei 100°C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle vermahlen. Man erhält ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße kleiner als 1µm, daß nach Anregung mit sichtbarem Licht im Infrarot bei 1,5 µm luminesziert.

...

ORIGINAL INSPECTED



- Zur Herstellung einer Offsetdruckfarbe mit erfindungs-  
gemäß eingesetzten Luminophor-und Tarnstoffen werden  
nun zunächst 100 g eines ölmodifizierten Urethanalkyd-  
harzes, 10 g Zirkonoxidoat, 60 g Scheuerpaste, 160 g  
5 gebleichtes Leinöl, 250 g. phenolmodifiziertes Kollo-  
phoniumharz und 210 g hochsiedendes aromatenfreies  
Mineralöl auf einem Dreiwalzenstuhl innig vermischt.  
In diesen Firnis werden 100 g des Luminophors  
 $Y_{2,8}Fe_4InO_{12}:Er_{0,2}$  zusammen mit 100 g des nachstehend  
10 beschriebenen Tarnstoffs und weiteren 100 g des Farbpig-  
ments Hostapermblau AR zugegeben. Die so hergestellte  
Druckfarbe war wie das verwendete Pigment intensiv blau  
gefärbt.
- 15 Als Tarnstoff mischt man Zinkoxid, ein mit Kupfer ak-  
tiviertes Zinksulfid mit einem Metallmischoxid wel-  
ches Cer, Neodym, Lanthan, Terbium, Samarium und Spu-  
ren weiterer Elemente enthält. Das handelsübliche Leucht-  
pigment Zinksulfid luminesziert breitbandig mit grüner  
20 Farbe und tarnt damit zusätzlich ohne den Nachweis des Mar-  
kierungsstoffes zu stören.
- Wird mit dieser Farbe bedrucktes Sicherheitspapier in  
ausreichender Menge chemisch aufgeschlossen und auf seine  
25 Zusammensetzung hin untersucht, so erkennt man auch bei  
qualifizierter Arbeit mit geeigneten Einrichtungen ledig-  
lich, daß neben einigen anderen Elementen fast alle  
Seltenerdmetalle in gleicher Konzentration vorhanden  
sind. Es ist nahezu unmöglich aus den Analysedaten auf  
30 den Markierungsstoff rückzuschließen.

...

Beispiel 2:

Als Markierungsstoff wird wieder  $Y_{2,8}Fe_4In_{0,12}Er_{0,2}$  gemäß Beispiel 1 hergestellt.

Bei der Herstellung des entsprechenden Tarnstoffs werden die gleichen Ausgangsstoffe in gleichem Ansatz  
 5 innig vermischt und im Aluminiumtiegel 6 Stunden auf  $800^{\circ}C$  erhitzt. Nach dem erneuten Vermahlen erfolgt keine weitere Temperaturbehandlung.

Der so hergestellte Tarnstoff zeigt keine merkliche Lumineszenzemission im IR. Mit dem Markierungsstoff wird  
 10 eine Information in der Form eines Balkencodes auf ein Papier gedrückt. Das Codemuster wird im zweiten Druckgang durch Aufdrucken von Tarnstoff in die nicht mit Markierungsstoff beaufschlagten Stellen ergänzt. Die  
 15 so behandelte Fläche weist gleiche chemische Eigenschaften auf, die Information ist deshalb mit chemischen Mitteln nicht erkennbar. Andererseits zeigen nur die Markierungsstoffbalken Lumineszenzemission im IR bei  
 20  $1,5 \mu m$  nach entsprechender Anregung. Aufgrund dieses Unterschieds in den physikalischen Eigenschaften von Markierungs- und Tarnstoff kann die Information dennoch mit geeigneten Mitteln gelesen werden.

Beispiel:

25 Als Markierungsstoff wird wieder  $Y_{2,8}Fe_4In_{0,12}Er_{0,2}$  gemäß Beispiel 1 hergestellt.

Als Tarnstoff wird die Verbindung  $(La_{0,45}Y_{0,3}Nd_{0,04}Dy_{0,2}Er_{0,01})_2O_2S$  in an sich bekannter Weise durch Brennen der entsprechenden Seltenerdmetalloxide in  
 30 Gegenwart schwefelhaltiger Flußmittel kristallin synthetisiert. Markierungsstoff und Tarnstoff werden dem Papierstoff während der Papierherstellung als wässrige Suspension zugeführt. So hergestelltes Papier lässt nach Veraschung und chemischer Analyse im un-  
 35 günstigen Fall erkennen, daß fast alle Seltenerdmetalle als Bestandteil vorhanden sind. Auch hier kann

man aus den Analysedaten nicht auf den Markierungsstoff rückschließen.

Beispiel 4

- 5 Es wird ein Tarnsystem aus lumineszierendem Markierungsstoff  $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3/B_2O_3$  und aus einem ebenfalls lumineszierenden amorphen Tarnstoff  $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3 \cdot B_2O_3$  hergestellt, wobei sich Markierungsstoff und Tarnstoff wohl in der Abklingzeit nicht aber in  
10 ihrer chemischen Summenformel und ebenfalls nicht durch die Wellenlänge der Emissionslinie unterscheiden.

Der Markierungsstoff  $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3/B_2O_3$  wird folgendermaßen hergestellt:

- 15 europium-aktiviertes Gadoliniumoxid wird nach bekannter Weise durch Fällung der Oxalate aus der wässrigen Lösung der Chloride hergestellt. Die Oxalate werden an Luft bei  $1000^\circ C$  zu dem Mischoxid zersetzt. 36,2 g des so erhaltenen mit Europium aktivierten Gadoliniumoxids werden mit 20g Borsäure zu einem homogenen Pulver vermischt, das bei Bestrahlung mit UV-Licht eine  
20 starke rote Fluoreszenz aufweist, mit einer Halbwertszeit von 8 ms.
- 25 Zur Herstellung des amorphen Tarnstoffes  $Gd_{1,95}Eu_{0,05}O_3 \cdot B_2O_3$  werden 35,34 g  $Gd_2O_3$ , 0,88g  $Eu_2O_3$  und 20 g Borsäure innig miteinander vermischt und in einem Platintiegel 30 Minuten lang auf  $1150^\circ C$  erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man ein farbloses Produkt,  
30 das zerkleinert und anschließend in einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver vermahlen wird. Es zeigt unter UV-Licht eine starke rote Fluoreszenz mit einer Halbwertszeit von 2 ms.

...

Beide Komponenten zeigen nun unter UV-Licht eine starke rote Fluoreszenz, die sich jedoch in ihren Halbwertszeiten beträchtlich unterscheiden. Bei einer gezielten chemischen Analyse ergeben beide Komponenten die gleiche elementare Zusammensetzung.

\*\*\*

UNCLASSIFIED